

Family list

- **7 family members for: JP2002110237**
Derived from 5 applications

[Back to JP2002110237](#)

- 1 Positive pole active material composition for lithium-sulphur cell and lithium-sulphur made of said material**
Inventor: CHOL HWANG DOK (KR); SAIK CHOI WOON (KR); (+1) **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
EC: H01M4/02; H01M4/62B **IPC:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58 (+12)
Publication info: CN1201420C C - 2005-05-11
CN1339837 A - 2002-03-13
- 2 POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD AND LITHIUM-SULFUR BATTERY**
Inventor: KO TOKUTETSU; SAI INSEKI; (+5) **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD
EC: H01M4/02; H01M4/62B **IPC:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58 (+14)
Publication info: JP2002110237 A - 2002-04-12
- 3 LITHIUM SULFUR SECONDARY BATTERY**
Inventor: CHOI SU SEOK (KR); CHOI YUN SEOK (KR); (+5) **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
EC: **IPC:** H01M4/04; H01M4/04; (IPC1-7): H01M4/04
Publication info: KR20020014195 A - 2002-02-25
- 4 CATHODE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY PRODUCED USING THE SAME**
Inventor: CHOI SU SEOK (KR); CHOI YUN SEOK (KR); (+5) **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
EC: **IPC:** H01M4/36; H01M4/36; (IPC1-7): H01M4/36
Publication info: KR20020048447 A - 2002-06-24
- 5 Positive active material composition for lithium-sulfur battery and lithium-sulfur battery fabricated using same**
Inventor: HWANG DUCK CHUL (KR); CHOI YUN SUK (KR); (+5) **Applicant:** SAMSUNG SDI CO LTD (KR)
EC: H01M4/02; H01M4/62B **IPC:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58 (+11)
Publication info: US6919143 B2 - 2005-07-19
US2002039680 A1 - 2002-04-04

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110237

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/60
H01M 4/62

(21)Application number : 2001-247174

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.2001

(72)Inventor : KO TOKUTETSU
SAI INSEKI
CHOI SOO SEOK
LEE JEA WOAN
JUNG YONG-JU
KIM JOO-SOAK
PARK ZIN

(30)Priority

Priority number : 2000 200047347
2000 200076694

Priority date : 17.08.2000
14.12.2000

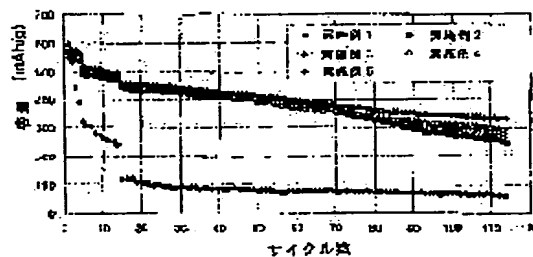
Priority country : KR
KR

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD AND LITHIUM-SULFUR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material composition for a lithium-sulfur battery capable of suppressing the flow of an active material out of an electrode and increasing the capacity and life of the battery, and the lithium-sulfur battery using the same.

SOLUTION: The positive electrode active material composition for the lithium-sulfur battery comprises a positive electrode active material containing a sulfur compound, a binder, a conductive material and an organic solvent for the positive electrode active material. The solubility of sulfur into the organic solvent is 50 mM or less and the binder contains one or more macromolecule soluble in the organic solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110237

(P2002-110237A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
4/60		4/60	
4/62		4/62	Z
審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-247174(P2001-247174)

(22) 出願日 平成13年8月16日 (2001. 8. 16)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 - 4 7 3 4 7

(32) 優先日 平成12年8月17日 (2000. 8. 17)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 - 7 6 6 9 4

(32) 優先日 平成12年12月14日 (2000. 12. 14)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞
575番地

(72) 発明者 黄 徳 哲

大韓民国忠清南道天安市聖城洞508番地

(72) 発明者 崔 允 碩

大韓民国忠清南道天安市双龍洞日星アパー
ト507棟401号

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外1名)

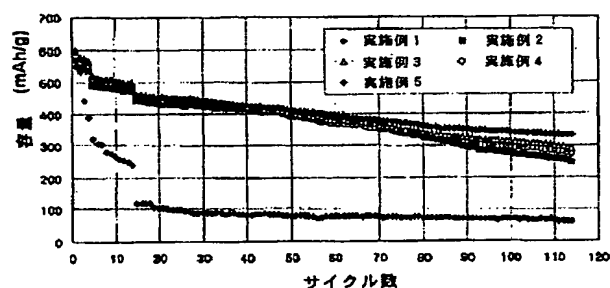
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池用正極活物質組成物、その製造方法及びリチウム-硫黄電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質の電極からの流出を抑え、電池の容量と寿命を増加させることができるリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物及びこれを用いたリチウム-硫黄電池を提供する。

【解決手段】 硫黄化合物を含む正極活物質、バインダー、導電材及び正極活物質用の有機溶媒を含むリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物であって、前記有機溶媒に対する硫黄の溶解度が50 mM以下であり、前記バインダーは前記有機溶媒に溶解できる高分子を一つ以上含むリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫黄化合物を含む正極活物質、バインダー、導電材及び正極活物質用の有機溶媒とを含むリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物であって、前記有機溶媒に対する硫黄の溶解度が50mM以下であり、前記バインダーは前記有機溶媒に溶解できる高分子を一つ以上含むリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項2】 前記高分子はフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテート及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される一つ以上の高分子である、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項3】 前記正極活物質用の有機溶媒はジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール及びアセトニトリルからなる群より選択されるものである、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項4】 前記バインダーはポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドからなる群より選択される一つ以上の酸化物高分子をさらに含む、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項5】 前記正極活物質組成物はフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテート及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される一つ以上の高分子と、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール及びアセトニトリルからなる群より選択される前記高分子を溶解させることができる有機溶媒を含み、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドからなる群より選択される一つ以上の酸化物高分子と、前記酸化物高分子を溶解させることができる1, 3-ジオキソランまたはアセトニトリルをさらに含むものである、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項6】 前記バインダーはフッ化ポリビニリデンであり、前記有機溶媒はジメチルホルムアミドである、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項7】 前記バインダーはポリビニルピロリドンであり、前記有機溶媒はイソプロピルアルコールである、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項8】 前記バインダーはポリビニルアセテートであり、前記有機溶媒はアセトニトリルである、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項9】 前記硫黄化合物は硫黄 (elemental sulfur, S_8)、固体 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄高分子 [$(C_2S_x)_n$ 、 $x=2.5$ 乃至50、 $n \geq 2$] からなる群より選択される一つ以上の物質である、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項10】 前記正極活物質組成物は前記バインダーを5乃至30重量%含む、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項11】 前記有機溶媒に対する硫黄の溶解度が1乃至50mMである、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項12】 前記高分子はフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテート及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される二つ以上の高分子である、請求項2に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項13】 前記バインダーと少なくとも一つ以上の酸化物高分子の混合比率が重量比で1:9乃至9:1である、請求項5に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項14】 前記導電材はグラファイト、カーボンブラック、ポリアニリン、ポリチオフェン及びポリピロールからなる群より選択される一つ以上の導電性炭素物質である、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項15】 硫黄化合物を含む正極活物質、バインダー及び導電材を含む正極、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出することができる物質、リチウムと可逆的に化合物を形成することができる物質、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む負極、ならびにリチウム塩と電解質用の有機溶媒及び電解質を含むリチウム-硫黄電池であって、前記バインダーは硫黄の溶解度が50mM以下である正極用の有機溶媒に溶ける高分子の中から一つ以上選択される、リチウム-硫黄電池。

【請求項16】 前記高分子はフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテート及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される一つ以上の高分子である、請求項11に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項17】 前記バインダーはポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドからなる群より選択される一つ以上の酸化物高分子をさらに含む、請求項11に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項18】 前記正極活物質は硫黄元素、固体 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄高分子 [$(C_2S_x)_n$ 、 $x=2.5$ 乃至50、 $n \geq 2$] からなる群より選択される一つ以上の硫黄化合物を含む、請求項11に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項19】 前記電解質用の有機溶媒はベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、トリフルオロトルエン、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、ジグライム、テトラグライム、

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びスルホランからなる群より選択される一つ以上の溶媒である、請求項11に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項20】 前記リチウム塩はリチウムヘキサフルオロフォスフェート(LiPF₆)、リチウムテトラフルオロボレート(LiBF₄)、リチウムヘキサフルオロアセネート(LiAsF₆)、リチウムパークロレート(LiClO₄)及びリチウムトリフルオロメタンスルホナート(CF₃SO₃Li)、リチウムビス(トリフルオロメチル)スルホンイミド(LiN(SO₂CF₃)₂)からなる群より選択される化合物一つ以上である、請求項11に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項21】 前記電解質はリチウム塩を0.5乃至2.0Mの濃度範囲で含む、請求項11に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質。

【請求項22】 前記有機溶媒に対する硫黄の溶解度が1乃至50mMである、請求項21に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項23】 前記高分子はフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテート及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される二つ以上の高分子である、請求項2に記載のリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項24】 有機溶媒に対する硫黄の溶解度が50mM以下である高分子を少なくとも一つ以上含むバインダーを、前記有機混合溶媒に溶解させて第1混合物を製造し、前記第1混合物に導電材を分散させて分散液を製造し、硫黄系列化合物を含む正極活物質を前記分散液に均一に分散させて正極活物質組成物を製造し、前記正極活物質組成物を電流集電体にコーティングし乾燥する工程を含むリチウム-硫黄電池用正極の製造方法。

【請求項25】 前記高分子はフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテート及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される一つ以上の高分子である、請求項24に記載のリチウム-硫黄電池用正極の製造方法。

【請求項26】 前記有機溶媒はジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール及びアセトニトリルからなる群より選択されるものである、請求項24に記載のリチウム-硫黄電池用正極の製造方法。

【請求項27】 前記バインダーはポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドからなる群より選択される一つ以上の酸化化合物高分子をさらに含むものである、請求項24に記載のリチウム-硫黄電池用正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明はリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物及びこれを用いて製造されたリチウム-硫黄電池に関し、さらに詳しくは正極活物質結着力

が優れており、サイクル寿命特性に優れたリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物及びこれを用いて製造されたリチウム-硫黄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器の急速な発展によって二次電池の需要が増加している。特に、携帯用電子機器の軽く、薄く、小さくなる傾向に相応できる高エネルギー密度の電池の登場が持続的に要求されており、しかも値段が安く安全で環境保護的な面を満足させる電池が要求されている。

【0003】 リチウム-硫黄電池は、用いられる活物質自体値段が安くて環境保護的な物質であり、電気容量側面でもリチウムの重量当り電気容量は3830mAh/g、硫黄の単位重量当り電気容量は1675mAh/gであって、エネルギー密度が高いと予想され、前記条件を満足させる最も有望な電池として浮び上がっている。

【0004】 このようなリチウム-硫黄電池は硫黄-硫黄結合を有する硫黄系列化合物を正極活物質として用い、リチウムのようなアルカリ金属またはリチウムイオンなどのような金属イオンの吸蔵(intercalation)と放出(deintercalation)が行われる炭素系物質を負極活物質として用いる二次電池であって、還元反応の時(放電時)S-S結合が切れてSの酸化数が減少し、酸化反応の時(充電時)Sの酸化数が増加しながらS-S結合が再び形成される酸化-還元反応を用いて電気的エネルギーを保存する。

【0005】 リチウム-硫黄電池は、正極の酸化還元(redox)反応によって発生する放電物質(リチウムポリサルファイドなど)が、電解液に用いられる有機溶媒に溶解して電極から流出する問題点を抱いている。従来の技術はこのような問題を解決することに集中してきた。Churaは正極を固体やゲル状態で構成する技術を開発して(US5523179とこの特許のCIP)放電物質の流出を最少化したり、catholyteと命名される液体状態の電極を用いる技術を開発した(US6030720)。一方Skotheim(US5919587)は正極に遷移金属カルコゲナイドを混合、硫黄活物質を囲むようにして放電物質の流出を遮断するという技術を発明した。

【0006】 この特許においては、電気活性硫黄-含有物質(electroactivesulfur-containing material)を電気金属カルコゲナイド(electroactive transition metal chalcogenide)溶液に入れた後、導電材を入れて正極活物質組成物を作り、この正極活物質組成物を電流集電体にコーティングする方法である。前記米国特許においては、使用した電気活性遷移金属カルコゲナイドが電気活性硫黄-含有物質を効果的に囲み、つかまえる。この方法は遷移金属カルコゲナイドが正極活物質を化学的な静電的引力でつ

かまえて電流集電体からの脱落を防止する方法であるが、その効果は僅かである。米国特許第5,961,672号(Moltech)にはリチウム金属負極にポリマーフィルムをかぶせて寿命と安全性とを向上させた内容が記述されている。この米国特許において、正極バインダーとしてTEFLON(商標)(PTFE-K30, Dupont)を用いたが、このバインダーによる性能改善に対する言及は全くない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】つまり、従来は正極を変化させて正極の酸化還元反応の時に発生する放電物質の流出を防止したが、その効果はそれほど大きくなかった。

【0008】本発明は詳述した問題点を解決するためのものであって本発明の目的は、硫黄の溶解度が低い有機溶媒とこれに溶解可能な高分子のうち、イオン伝導性に優れた高分子とをバインダーとして用いて電池の容量と寿命を増加させることができるリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、前記正極活物質組成物を用いて製造されたリチウム-硫黄電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明は、硫黄化合物を含む正極活物質、バインダー、導電材、及び有機溶媒を含むリチウム-硫黄電池用正極活物質組成物を提供する。ここで、前記有機溶媒に対する硫黄の溶解度は50mM以下であり、前記バインダーは前記有機溶媒に溶解できる高分子一つ以上を含む。

【0011】前記高分子はフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテート及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される一つ以上の高分子を用いることができ、前記有機溶媒はジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール及びアセトニトリルからなる群より選択される有機溶媒を用いることができる。好ましくはフッ化ポリビニリデン高分子とジメチルホルムアミド有機溶媒を用いたり、ポリビニルピロリドン高分子とイソプロピルアルコール有機溶媒を用い、ポリビニルアセテート高分子とアセトニトリルを用いるのが好ましい。

【0012】前記バインダーはポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイドからなる群より選択される一つ以上の酸化物高分子をさらに含むことができ、前記酸化物高分子を溶解させることができる有機溶媒として、1,3-ジオキソランまたはアセトニトリルを含むこともできる。

【0013】また、本発明は前記正極活物質組成物を用いて製造された硫黄化合物を含む正極活物質、バインダー及び導電材を含む正極、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出することができる物質、リチウムと可逆的に化

合物を形成することができる物質、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む負極及びリチウム塩と有機溶媒を含む電解質を含むリチウム-硫黄電池を提供する。

【0014】本発明はリチウム-硫黄電池の正極極板を製造するための、正極活物質組成物で用いられるバインダー及びこれを溶解する混合有機溶媒に関する。

【0015】一般に正極は正極活物質、バインダー、導電材に有機溶媒を混合して正極活物質スラリー組成物を製造し、このスラリー組成物を電流集電体にコーティングして製造する。

【0016】前記バインダーは正極活物質と導電材とが前記電流集電体から離れないようにする役割を果たす。リチウム-硫黄電池で用いるバインダーに求められる物性は、まず溶媒によく溶けなければならず、硫黄と導電材との導電ネットワークをよく構成すべく、また電解液の含浸性も適当に有しなければならない。さらに、正極活物質が解離状態で存在するために、イオン導電性が優れていなければならない。

【0017】溶媒はバインダーをよく溶かさなければならず乾燥が容易であるべきである。また溶媒は硫黄をよく溶かしてはならない。溶媒が硫黄を多量に溶解させる場合にはスラリーに溶ける硫黄の比重が高いため(D=2.07)、硫黄がスラリー中で沈むようになりコーティングの時集電体に硫黄が集中して導電ネットワークに問題が生じるために電池がよく作動できない傾向がある。

【0018】したがって、バインダー及び溶媒の選定は優れた電池性能を示すリチウム-硫黄電池に必須の要件である。本発明においては、バインダーとしてイオン伝導性が優れたポリマーを用い、バインダーとしてはフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテートまたはポリビニルピロリドンから一種以上用いることができる。

【0019】前記フッ化ポリビニリデンは、活物質や導電材が電流集電体から離れないような、接着性に優れ、継続的充放電時にも電気化学的反応を起こさず、混合時に好ましい分散特性を持つという長所があるバインダーである。また、前記フッ化ポリビニリデンは、リチウム-硫黄電池において用いられ一般的にポリマーをよく溶解させる物性を有する電解液の有機溶媒に、溶解されないバインダーである。また、前記ポリビニルアセテートは電解液に対する含浸性が優れており、ポリビニルピロリドンは電解液の溶媒のうち一部だけに溶解される適当な含浸性を有するバインダーである。

【0020】従来は、フッ化ポリビニリデンはリチウムイオン電池にだけ用いられ、リチウム-硫黄電池には用いることができなかった。これはフッ化ポリビニリデンに最も適した溶媒であるN-メチルピロリドンが正極活物質である硫黄をよく溶解させるだけでなく、充放電サイクルが進まない問題点があるためである。本発明で

は、有機溶媒としてN-メチルピロリドンの代わりに、硫黄が溶けにくいジメチルホルムアミドを用いるのでフッ化ポリビニリデンをバインダーとしてリチウム-硫黄電池に用いることができるようになった。

【0021】本発明において、前記有機溶媒としては硫黄の溶解度が50mM以下、さらに好ましくは1乃至50mMである溶媒を用いた。このような物性を有する有機溶媒として本発明では、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコールまたはアセトニトリルを用いることができる。

【0022】好ましくは、フッ化ポリビニリデンバインダーはジメチルホルムアミドを有機溶媒として用い、フッ化ポリビニリデンバインダーはアセトニトリルを有機溶媒として用い、ポリビニルピロリドンバインダーはイソプロピルアルコールを有機溶媒として用いる。

【0023】本発明の正極活物質組成物ではバインダーの含量は5乃至30重量%が好ましい。

【0024】前記バインダーの含量が上述した範囲より小さい場合にはバインダー使用による効果が少なく、超過する場合には相対的に正極活物質の量が少なくなり容量が減少するので好ましくない。また、バインダーとしてフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテートまたはポリビニルピロリドンのうちの二種類以上を用いる場合、これらの混合比率は所望の物性によって適切に調節すればよく、特別に制限する必要はない。

【0025】また、バインダーのイオン伝導性をさらに増加させてサイクル寿命特性をさらに増加させるために、ポリエチレンオキシサイドまたはポリプロピレンオキシサイドのような酸化ポリマーをさらに用いることもできる。この時、基本バインダーと酸化ポリマーの混合比は1:9乃至9:1の重量比とし、この場合にも正極活物質組成物に含まれるバインダーの含量は5乃至30重量%の範囲から外れないようにする。

【0026】本発明の正極活物質組成物で正極活物質としては硫黄 (elemental sulfur, S_8)、固体 $Li_2 S_n$ ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー $[(C_2 S_x)_n]$ 、 $x=2, 5$ 乃至 50 , $n \geq 2$ からなる群より選択される一つ以上の物質を用いることができる。

【0027】また、本発明の正極活物質組成物は前記正極活物質と共に電子が正極活物質内で円滑に移動できるようにするための電子伝導性導電材を含み、前記導電材としては特に限定しないが、カーボン、カーボンブラックのような伝導性物質またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールのような電子伝導性高分子を単独または混合して用いることができる。

【0028】以下、本発明の正極活物質組成物を利用して正極を製造する方法を説明する。バインダーを溶媒に溶解し、ここに電子的伝導性を確保するための導電材を添加して分散させた後、この生成物に正極活物質を添加

して正極活物質組成物、例えばスラリー形態の組成物を製造する。この正極活物質組成物を電流集電体に塗布して正極を製造する。この電流集電体としては特に制限しないがステンレススチール、アルミニウム、銅、チタニウムなどの導電性物質を用いるのが好ましく、炭素-コーティングされたアルミニウム集電体を用いるとさらに好ましい。炭素がコーティングされたA1基板を用いた方が、炭素がコーティングされていないものに比べて活物質に対する接着力が優れており、接触抵抗が低く、アルミニウムのポリサルファイドによる腐食を防止することができる長所がある。

【0029】前記正極と共に用いられる負極としてはリチウムイオンを可逆的に吸蔵することができる物質、リチウム金属と可逆的に化合物を形成することができる物質、リチウム金属またはリチウム合金を含む負極活物質で製造されたものを用いる。リチウム合金としてはリチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金を用いることができる。また、リチウム-硫黄電池を充放電する過程で正極活物質として用いられる硫黄が不活性物質に変化してリチウム負極表面に付着する。このような不活性硫黄とは、硫黄が多様な電気化学的または化学的反応を経て正極の電気化学反応にそれ以上参加できない状態の硫黄を言い、リチウム負極表面に形成された不活性硫黄はリチウム負極の保護膜として役割を果たす長所もある。

【0030】前記リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出することができる物質としては炭素物質があり、リチウムイオン二次電池で一般に用いられる炭素負極活物質はいずれのものでも用いることができ、その代表的な例としては結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に用いることができる。また、前記リチウム金属と可逆的に化合物を形成することができる物質の代表的な例としてはチタニウムナイトレートがあるが、これに限られるわけではない。

【0031】本発明の正極と共に用いられる電解液は電解質としてリチウム塩を含み、電解質の有機溶媒として非水性有機溶媒を含む。リチウム-硫黄電池で用いられる電解質の有機溶媒は硫黄元素 (S_8)、リチウムサルファイド ($Li_2 S$)、リチウムポリサルファイド ($Li_2 S_n$, $n=2, 4, 6, 8, \dots$) をよく溶解させるものを用いる。電解質に使われる電解質用有機溶媒としてはベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、トリフルオロトルエン、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、ジグライム、テトラ

グライム、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びスルホランからなる群より選択される溶媒を一つ以上用いる。

【0032】前記リチウム塩としてはリチウムヘキサフルオロフォスフェート(LiPF₆)、リチウムテトラフルオロボレート(LiBF₄)、リチウムヘキサフルオロアセネート(LiAsF₆)、リチウムパークロレート(LiClO₄)及びリチウムトリフルオロメタンスルホナート(CF₃SO₃Li)、リチウムビス(トリフルオロメチル)スルホンイミド(LiN(SO₂CF₃)₂)からなる群より選択される化合物一つ以上を用いる。前記電解質はリチウム塩を0.5乃至2.0Mの濃度で含む。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0034】

【実施例】(実施例1)ジメチルホルムアミド(DMF、硫黄溶解度20mM)有機溶媒にフッ化ポリビニリデン(PVDF)バインダーを溶解してバインダー溶液を製造した。このバインダー溶液にカーボン粉末導電材を添加して分散させた後、正極活物質粉末である平均粒度20 μ m程度に粉砕された硫黄(S₈)粉末を追加してボールミルで一日以上攪拌し正極活物質スラリー組成物を製造した。この時、正極活物質:バインダー:導電材の混合比率は60:20:20重量%とした。製造した正極活物質スラリー組成物を炭素コーティングされたA1電流集電体にコーティングした後、80℃乾燥炉で1時間乾燥した。乾燥した極板をロールプレスを用いて極板厚さが50 μ mになるようにして正極を製造した。負極は酸化されていないリチウム金属ホイル(fresh lithium metal foil、厚さ50 μ m)を用いた。製造した正極を真空オープン(60℃)中で1時間以上放置した後、水分と酸素が制御されるグローブボックスに移し、グローブボックス内で前記正極と負*

*極とを用いて通常の方法でコインセルを製造した。この時、電解液としてはLiSO₃CF₃が溶解された濃度1Mの1,3-ジオキソラン、ジグライム、スルホラン及びジメトキシエタン混合物(50:20:10:20体積比)を用いた。

【0035】(比較例1)N-メチルピロリドン(NMP、硫黄溶解度450mM以上)スラリー有機溶媒にフッ化ポリビニリデン(PVDF)バインダーを溶かしバインダー溶液を製造した。前記バインダー溶液にカーボン粉末導電材を添加して分散させた後、正極活物質である平均粒度20 μ m程度に粉砕された硫黄粉末を追加してボールミルで一日以上攪拌し正極活物質スラリー組成物を製造した。この時、正極活物質:バインダー:導電材の混合比率は60:20:20重量%とした。製造した正極活物質スラリー組成物をカーボンコーティングされたA1電流集電体にコーティングした後、80℃乾燥炉で12時間以上乾燥した。乾燥した極板を、ロールプレスを用いて極板厚さが50 μ mになるようにして正極を製造した。負極は酸化されていないリチウム金属ホイル(厚さ50 μ m)を用いた。製造した正極を真空オープン(60℃)中で1時間以上放置した後、水分と酸素が制御されるグローブボックスに移し、グローブボックス内で前記正極と負極とを用いて通常の方法でコインセルを製造した。この時、電解液としてはLiSO₃CF₃が溶解された濃度1Mの1,3-ジオキソラン、ジグライム、スルホラン及びジメトキシエタンの混合物(50:20:10:20体積比)を用いた。

【0036】前記実施例1及び比較例1のリチウム-硫黄電池を常温で24時間エージングした後、カットオフ充電計算容量の110%、放電1.8V条件で0.1C1回充放電、0.2C3回充放電、0.5C5回充放電、1.0C100回充放電を実施した。100回充放電サイクル寿命特性と初期放電容量を下記の表1に示した。

【0037】

【表1】

	有機溶媒/バインダー	寿命特性(100回)%	初期放電容量[mAh/g]
実施例1	DMF/PVDF	11	550
比較例1	NMP/PVDF	—	10

【0038】前記表1に示したように、実施例1のリチウム-硫黄電池が比較例1の電池に比べて初期放電容量が非常に高いことが分かる。また、比較例1の電池は100回充放電の後には容量が測定されないことから使用が不可能であるが、実施例1の電池は使用可能な電池であることが分かる。

【0039】(実施例2)バインダーとしてポリビニル

ピロリドン(PVP)を用い、正極活物質スラリー有機溶媒としてイソプロピルアルコール(IPA)を用いたことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0040】(実施例3)バインダーとしてポリビニルアセテート(PVAC)を用い、正極活物質スラリー有機溶媒としてアセトニトリル(Acetonitrile)を用いたことを除いては前記実施例1と同様に実施

した。

【0041】（実施例4）フッ化ポリビニリデンとポリビニルアセテートをN，N-ジメチルホルムアミドに溶かしてバインダー溶液を製造した。この時、フッ化ポリビニリデンとポリビニルアセテートとの混合比率は重量比1：1とした。製造したバインダー溶液に硫黄元素60重量%、カーボン粉末導電材を20重量%添加し、スラリーが完全に混ざるまで混合して正極活物質スラリーを製造した。この時、前記バインダーの量がスラリー全体重量の20重量%になるようにした。前記正極活物質スラリーを炭素-コーティングされたA1電流集電体にコーティングした。コーティングされた正極板を乾燥した後、これを再び12時間以上真空中で乾燥して正極板を製造した。製造した正極板と真空乾燥したセパレータをグローブボックスに移した。前記正極板上に LiSO_3CF_3 を塩として使用する1M濃度の1，3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエ

*タン（50/20/10/20体積比）電解液を適当量落とした。次に、セパレータをその上に置いて、電解液をさらに加えた。その上にリチウム電極を置いた。

【0042】（実施例5）バインダーとしてフッ化ポリビニリデン、ポリビニルアセテート及びポリビニルピロリドンの混合バインダー（1：1：1重量比）を用いたことを除いては前記実施例4と同様に実施した。

【0043】バインダー種類による寿命特性と初期放電容量の変化を比較するために、前記実施例1～5の方法で製造されたリチウム-硫黄電池の寿命特性と初期放電容量を測定した。測定条件は前記実施例1～5の電池を常温で24時間エイジングした後、カット-オフ電圧で電圧1.5～2.8V条件で0.1C1回充放電、0.2C3回充放電、0.5C5回充放電、1.0C100回充放電を実施した。その結果を下記表2に示した。

【0044】

【表2】

	正極バインダー/溶媒	寿命特性（100回）/初期%	初期放電容量[mAh/g]
実施例1	PVDF/DMF	11	550
実施例2	PVAC/ACN	44	571
実施例3	PVP/IPA	52	600
実施例4	PVDF/PVAC (1:1)/DMF	50	585
実施例5	PVDF/PVAC/ PVP(1:1:1)/ DMF	58	594

*PVDF：フッ化ポリビニリデン

*PVAC：ポリビニルアセテート

*PVP：ポリビニルピロリドン

*DMF：N，N-ジメチルホルムアミド

*ACN：アセトニトリル

*IPA：イソプロピルアルコール

【0045】前記表2に示したように、実施例4及び5のリチウム-硫黄電池は実施例1より寿命特性及び初期放電容量が優れており、実施例2よりは寿命特性及び初期放電容量が優れていることが分かる。また、実施例4及び5の電池は実施例3より寿命特性が同等であるか優れていることが分かる。

【0046】また、実施例1と実施例2を比較すると、放電容量はそれほど差がないが、バインダーの種類によって寿命が大きく増加することがわかる（11%→44%）。これはポリビニルアセテートの電解液に対する含浸性がフッ化ポリビニリデンに比べて優れていて硫黄の

酸化/還元反応が円滑に進行されて寿命が増加するものと考えられる。

【0047】また、実施例2を実施例3に対して比較してみると、初期容量面でも約5%以上（571→600）の向上を見せており、寿命特性も44%から52%まで良くなった特性を見せる。このような結果からもポリビニルピロリドンの電解液に対する含浸性が最も優れているものと見なされる。

【0048】また、実施例1乃至5のリチウム-硫黄電池の充放電サイクルによる容量（サイクル寿命特性）を図1に示した。この結果は実施例5のサイクル寿命特性

が最も優れているように認められ、実施例1を除いては実施例2～5の結果が殆ど同様であることが分かる。この結果は、実施例1の電池が三つの基本バインダーの中で電解液に対する含浸性が最も低いフッ化ポリビニリデンを用いたことによって生じたものと考えられる。

【0049】(実施例6) フッ化ポリビニリデンとポリエチレンオキシドをN、N-ジメチルホルムアミドと1, 3-ジオキソラン混合溶媒に溶かしバインダー溶液を製造した。この時、フッ化ポリビニリデンとポリエチレンオキシドの混合比率は重量比に1:1とした。製造されたバインダー溶液に硫黄元素、カーボン粉末導電材を添加して完全に混ざるまで混合して正極活物質スラリーを製造した。この時、前記硫黄元素:導電材:フッ化ポリビニリデンとポリエチレンオキシドの混合重量の混合比率は60重量%:20重量%:20重量%とした。前記正極活物質スラリーを炭素-コーティングされたA1電流集電体にコーティングした。コーティングされた正極板を乾燥した後、これを再び12時間以上真空下で乾燥して正極板を製造した。製造した正極板と真空乾燥したセパレータをグローブボックスに移した。前記正極板の上にLiSO₃CF₃を塩として使用する1M濃度の1, 3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ *

*ジメトキシエタン(50/20/10/20体積比)電解液を適量落とした。次に、セパレータをその上に置いて電解液をさらに加えた。その上にリチウム電極を置いた。

【0050】(実施例7) バインダーとしてポリビニルアセテートとポリエチレンオキシドを用い、溶媒としてアセトニトリル及び1, 3-ジオキソランを用いたことを除いては前記実施例6と同様に実施した。

【0051】(実施例8) バインダーとしてポリビニルピロリドンとポリエチレンオキシドを用い、溶媒としてイソプロピルアルコールと1, 3-ジオキソランを用いたことを除いては前記実施例6と同様に実施した。

【0052】酸化物高分子バインダーをさらに用いた電池の電気化学的特性を知るために、前記実施例1乃至3及び実施例6乃至8の方法で組立てられた電池を常温で24時間エージングした後、カット-オフ電圧で電圧1.5～2.8V条件で0.1C1回充放電、0.2C3回充放電、0.5C5回充放電、1.0C100回充放電を実施した。寿命特性及び初期放電容量を測定してその結果を下記表3に示した。

【0053】

【表3】

	正極バインダー/溶媒	寿命特性(100回)/初期%	初期放電容量[mAh/g]
実施例1	PVDF/DMF	11	550
実施例2	PVAC/ACN	44	571
実施例3	PVP/IPA	52	600
実施例6 (例1対応)	PVDF/PEO/DMF/ DOX	20	576
実施例7 (例3対応)	PVAC/PEO/ACN/ DOX	54	590
実施例8 (例2対応)	PVP/PEO/IPA	60	650

*PVDF:フッ化ポリビニリデン

*PVAC:ポリビニルアセテート

*PVP:ポリビニルピロリドン

*PEO:ポリエチレンオキシド

*DMF:N、N-ジメチルホルムアミド

*ACN:アセトニトリル

*IPA:イソプロピルアルコール

*DOX:1, 3-ジオキソラン

【0054】前記表3に示したように、実施例1乃至3に比べ、正極バインダーとしてポリエチレンオキシド

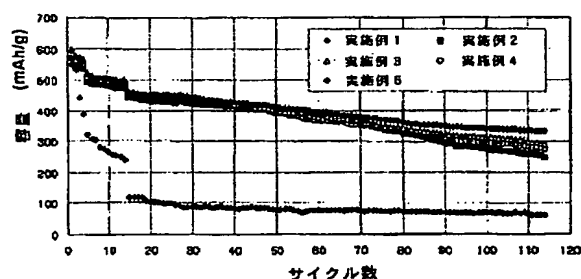
を各々さらに用いた実施例6乃至8の電池は、放電容量が多少増加し(19～50mAh/g)、寿命も8～1

0%増加したことが分かる。これは酸化物高分子であるポリエチレンオキサイドがバインダーとしての役割を果たしながら、同時に正極板内でリチウムイオンの移動を活発にする役割をしたためと判断される。

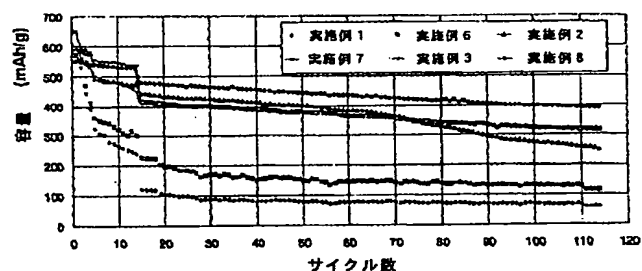
【0055】また、実施例1乃至3、及び実施例6乃至8のリチウム-硫黄電池の充放電サイクルによる容量（サイクル寿命特性）を図2に示した。その結果実施例6を除いては実施例2～3及び実施例7～8の結果が殆ど同様に現れたことが分かる。この結果は実施例6で三つの基本バインダーの中から電解液に対する含浸性が最も低いフッ化ポリビニリデンを用いることによって現れたものと考えられる。

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 崔 水 石
大韓民国忠清南道天安市白石洞現代アパート105棟1002号
- (72)発明者 李 濟 玩
大韓民国忠清南道天安市寧城洞47-24番地
- (72)発明者 ヨン-ジュ ユン
大韓民国 デジョン市 ユソン-ク ソンカン-ドン ソンカンマウルアパート202-602
- (72)発明者 金 周 石
大韓民国忠清南道天安市聖城洞508番地

(72)発明者 朴 眞

大韓民国忠清南道天安市聖城洞508番地

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AK15 AK16
AK18 AL01 AL06 AL07 AL12
AL18 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 CJ08 CJ22 DJ08 DJ09
DJ16 EJ04 EJ12 EJ13 HJ01
HJ02 HJ10
5H050 AA08 AA14 BA17 CA11 CA19
CA26 CA29 CB01 CB07 CB08
CB12 CB29 DA02 DA10 DA11
DA13 DA18 EA09 EA23 EA24
EA27 HA01 HA02 HA10